

THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION

Publication number: JP2002363247 (A)

Publication date: 2002-12-18

Inventor(s): SAITO HIDEKAZU +

Applicant(s): KURARAY CO +

Classification:

- international: C08G18/62; C08J5/00; C09J153/02; C09J175/04; C08G18/00; C08J5/00; C09J153/00; C09J175/04; (IPC1-7): C08G18/62; C08J5/00; C08L75/04; C09J153/02; C09J175/04

- European:

Application number: JP20020073639 20020318

Priority number(s): JP20020073639 20020318; JP20010078303 20010319

Abstract of JP 2002363247 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain nontacky thermoplastic polymer composition having excellent treatability, melt-moldability and heat resistance. **SOLUTION:** This thermoplastic polymer composition is obtained by reacting (a) at least one kind of a block copolymer selected from a block copolymer comprising an aromatic vinyl compound-based polymer block and a conjugated dienic polymer block, and having a functional group having reactivity with an organic isocyanate compound at the terminal, and a hydrogenated product of the block polymer, with (b-1) a high-molecular polyol having 500-10,000 number average molecular weight, (b-2) a chain extender and (b-3) the organic isocyanate compound so as to satisfy the following conditions (i) and (ii): (i) [weight of the block copolymer (a)]: [weight of the high-molecular polyol (b-1)]: [weight of the chain extender (b-2)]: [weight of the organic isocyanate compound (b-3)]=(40:60)-(90:10); and (ii) the nitrogen atom content derived from the organic diisocyanate compound (b-3) is within the range of 3-6.8 wt.% based on the total weight of the high molecular polyol (b-1), the chain extender (b-2) and the organic diisocyanate compound (b-3).

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-363247

(P2002-363247A)

(43)公開日 平成14年12月18日(2002. 12. 18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 18/62		C 0 8 G 18/62	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C F F	C 0 8 J 5/00	4 J 0 3 4
C 0 9 J 153/02		C 0 9 J 153/02	4 J 0 4 0
175/04		175/04	
// C 0 8 L 75:04		C 0 8 L 75:04	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 17 頁)			

(21)出願番号 特願2002-73639(P2002-73639)

(22)出願日 平成14年3月18日(2002. 3. 18)

(31)優先権主張番号 特願2001-78303(P2001-78303)

(32)優先日 平成13年3月19日(2001. 3. 19)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 齋藤 秀和

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ

レ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性重合体組成物

(57)【要約】

【課題】 非粘着性で、取り扱い性、溶融成形性および耐熱性に優れた熱可塑性重合体組成物を提供する。

【解決手段】 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとからなり、有機ジイソシアネート化合物と反応性のある官能基を末端に有するブロック共重合体および該ブロック共重合体の水素添加物から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体

(a)、数平均分子量500～10,000の高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)並びに有機ジイソシアネート化合物(b-3)を下記の(i)および(ii)の条件を満足するように反応させて得られる熱可塑性重合体組成物。

(i) [ブロック共重合体(a)の重量]: [高分子ポリオール(b-1)の重量+鎖伸長剤(b-2)の重量+有機ジイソシアネート化合物(b-3)の重量]=40:60～90:10、(ii) 有機ジイソシアネート化合物(b-3)由来の窒素原子含有量が、前記高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)および有機ジイソシアネート化合物(b-3)の合計重量に基づいて

3～6.8重量%の範囲内である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとからなり、有機ジイソシアネート化合物と反応性のある官能基を末端に有するブロック共重合体および該ブロック共重合体の水素添加物から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体

(a)、数平均分子量500～10,000の高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)並びに有機ジイソシアネート化合物(b-3)を下記の(i)および(ii)の条件を満足するように反応させて得られる熱可塑性重合体組成物。

(i) [ブロック共重合体(a)の重量]: [高分子ポリオール(b-1)の重量+鎖伸長剤(b-2)の重量+有機ジイソシアネート化合物(b-3)の重量]=40:60～90:10、(ii) 有機ジイソシアネート化合物(b-3)由来の窒素原子含有量が、前記高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)および有機ジイソシアネート化合物(b-3)の合計重量に基づいて3～6.8重量%の範囲内である。

【請求項2】 ブロック共重合体(a)における有機ジイソシアネート化合物と反応性のある官能基が水酸基である請求項1記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項3】 共役ジエン系重合体ブロックが、1,2-結合若しくは3,4-結合またはそれらの合計の含有量が30モル%以上である、イソプレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロック、イソプレンとブタジエンの共重合体ブロックおよびこれらの重合体ブロックの水素添加物から選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックである請求項1または2に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体組成物よりなる成形品。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体組成物よりなる樹脂層と他の材料よりなる層とが積層した構造を有する積層構造体。

【請求項6】 請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体組成物よりなるホットメルト接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体および/またはその水素添加物を特定のポリウレタン成分で主鎖延長(変性)して得られる熱可塑性重合体組成物、該組成物よりなる成形品、前記熱可塑性重合体組成物よりなる層を有する積層構造体、並びにホットメルト接着剤に関する。本発明の熱可塑性重合体組成物は、非粘着性で取り扱い性に優れると共に、良好な溶融成形性と優れた耐熱性を有し、かつ他の樹脂との良好な溶融接着性を有するので、それらの特性を活かして各種成形品、積層構造体およびホットメル

ト接着剤に有効に使用される。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境の保全を図る目的で、酸性雨、ダイオキシンなどに対する環境改善の要求が高まっており、その中でも塩化ビニル系重合体を他の素材に置き換える動きが注目を浴びてきている。このような他の素材への置き換えの一環として、ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるオレフィン系重合体、ポリスチレンに代表されるスチレン系重合体などに改良を加えた材料や成形品が開発されている。

【0003】しかしながら、オレフィン系重合体、スチレン系重合体などから得られる成形品に塗装、積層、凹凸加工などの二次加工を施して高付加価値化を図ろうとすると、オレフィン系重合体、スチレン系重合体などの表面が不活性であるために、事前に表面の活性化処理が必要となる。その表面活性化処理としては、プライマー処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、フレイム処理などの手段があるが、いずれの手段も作業の効率化を妨げ、かつオレフィン系重合体、スチレン系重合体などが有する安価であるという利点を損なってしまうという問題点があった。

【0004】また、塗装、積層等の技術分野において、ポリウレタン溶液などからなる溶剤系の塗料、接着剤等が広く用いられているが、有機溶剤の使用による自然環境の汚染、作業環境の悪化や安全性の点で問題があり、溶剤型の塗料、接着剤等を使用しない技術が求められている。

【0005】そこで、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体および/またはその水素添加物(以下これを単に「ブロック共重合体」ということがある)と熱可塑性ポリウレタンを溶融下にブレンドした重合体組成物が提案されている(特開平6-65467号公報、特開平6-107898号公報、特開平8-157685号公報、特開平9-124887号公報などを参照)。

【0006】しかしながら、これら従来技術で提案されている重合体組成物では、ブロック共重合体と熱可塑性ポリウレタンとの間の相容化が十分には達成されておらず、両者の優れた特性が十分に引き出されていない。特に非粘着性、溶融成形性、耐熱性、他の樹脂と積層する際の溶融接着性などの点で十分に満足できる重合体組成物は得られていない。

【0007】また、ブロック共重合体と熱可塑性ポリウレタンの間の相容性の向上、両者を含有する重合体組成物の溶融接着性の向上などの目的で、カルボン酸基やその誘導体基、水酸基などで変性されたブロック共重合体を熱可塑性ポリウレタンにブレンドした組成物が提案されている(特開昭63-99257号公報、特開平3-234755号公報などを参照)。しかしながら、未だ十分に満足できる結果は得られておらず、この場合にも

非粘着性、溶融成形性、耐熱性、他樹脂と積層する際の溶融接着性などの点で不十分である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ブロック共重合体と熱可塑性ポリウレタンとの相容性をより向上させて、非粘着性で、取り扱い性、溶融成形性および耐熱性に優れた熱可塑性重合体組成物を提供することである。そして、本発明の目的は、前記した優れた特性を有する熱可塑性重合体組成物よりなる各種成形品を提供することである。また、本発明の目的は、前記した熱可塑性重合体組成物よりなる層と各種の材料、特に各種樹脂よりなる層とが積層している積層構造体を提供することである。さらに、本発明の目的は、前記した熱可塑性重合体組成物よりなるホットメルト接着剤を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決すべく本発明者は種々検討を重ねてきた。その結果、ブロック共重合体と熱可塑性ポリウレタンを含有する熱可塑性重合体組成物を製造するに当たって、官能基を含有していてもよい芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体および／または該ブロック共重合体の水素添加物と、予め製造された熱可塑性ポリウレタンとを溶融混合して重合体組成物を製造している上記した従来技術（以下、「二段階製造法」ということがある）に代えて、有機ジイソシアネート化合物と反応性のある官能基を末端に有するブロック共重合体および／またはその水素添加物の存在下に、特定の高分子ポリオール、鎖伸長剤、有機ジイソシアネート化合物を特定の割合で配合して、一段階でポリウレタン形成反応をさせて、該ブロック重合体および／またはその水素添加物を特定のポリウレタン成分で主鎖延長する（以下、「一段階製造法」ということがある）と、そこで生成する熱可塑性重合体組成物中に含まれる該ブロック共重合体および／またはその水素添加物とポリウレタン成分との間の相容性が著しく向上すること、そして該熱可塑性重合体組成物は非粘着性で、取り扱い性、溶融成形性および耐熱性に優れ、非粘着性であるにも拘わらず他の材料との溶融接着性に優れ、特に極性の低い樹脂および極性の高い樹脂のいずれに対しても良好な溶融接着性を有することを見出した。また、本発明者は、①該熱可塑性重合体組成物を用いると、前記した優れた特性を有する各種成形品が得られること、②該熱可塑性重合体組成物よりなる層と、他の材料、特に各種の樹脂よりなる層を有する積層構造体は広範な用途に有効に用い得ること、さらに、③該熱可塑性重合体組成物がホットメルト接着剤として有効であることを見出し、それらの種々の知見に基づいて本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとから

なり、有機ジイソシアネート化合物と反応性のある官能基を末端に有するブロック共重合体および該ブロック共重合体の水素添加物から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体（a）、数平均分子量500～10,000の高分子ポリオール（b-1）、鎖伸長剤（b-2）並びに有機ジイソシアネート化合物（b-3）を下記の（i）および（ii）の条件を満足するように反応させて得られる熱可塑性重合体組成物を提供する。

（i）[ブロック共重合体（a）の重量]：[高分子ポリオール（b-1）の重量+鎖伸長剤（b-2）の重量+有機ジイソシアネート化合物（b-3）の重量]=40：60～90：10、（ii）有機ジイソシアネート化合物（b-3）由来の窒素原子含有量が、前記高分子ポリオール（b-1）、鎖伸長剤（b-2）および有機ジイソシアネート化合物（b-3）の合計重量に基づいて3～6.8重量%の範囲内である。

【0011】また、本発明は、上記した熱可塑性重合体組成物よりなる成形品を提供する。さらに、本発明は、上記した熱可塑性重合体組成物よりなる樹脂層と、他の材料よりなる層とが積層した構造を有する積層構造体を提供する。また、本発明は、上記した熱可塑性重合体よりなるホットメルト接着剤を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の熱可塑性重合体組成物は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとからなり、有機ジイソシアネート化合物と反応性のある官能基を末端に有するブロック共重合体および該ブロック共重合体の水素添加物から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体（a）〔以下、これを「官能基含有ブロック共重合体（a）」と略称することがある〕、数平均分子量500～10,000の高分子ポリオール（b-1）、鎖伸長剤（b-2）並びに有機ジイソシアネート化合物（b-3）を反応させることにより得られる。

【0013】官能基含有ブロック共重合体（a）、高分子ポリオール（b-1）、鎖伸長剤（b-2）および有機ジイソシアネート化合物（b-3）の反応においては、官能基含有ブロック共重合体（a）の官能基と有機ジイソシアネート化合物（b-3）のイソシアネート基の反応、および高分子ポリオール（b-1）、鎖伸長剤（b-2）と有機ジイソシアネート化合物（b-3）によるポリウレタン形成反応が進行し、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体および該ブロック共重合体の水素添加物から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体からなる共重合体ブロック（ α ）並びに高分子ポリオール（b-1）、鎖伸長剤（b-2）および有機ジイソシアネート化合物（b-3）からなるポリウレタンブロック（ β ）よりなるブロック共重合体（ α ： β ）が新た

に形成される。共重合体ブロック (α) とポリウレタンブロック (β) とからなる上記のブロック共重合体

($\alpha : \beta$) は $\alpha - \beta$ 、 $\alpha - \beta - \alpha$ 、 $\beta - \alpha - \beta$ 等の様々な形態を取り得るが、得られる熱可塑性重合体組成物の溶融接着性の観点から $\alpha - \beta$ 型のジブロック共重合体であることが好ましい。

【0014】なお、官能基含有ブロック共重合体

(a)、高分子ポリオール (b-1)、鎖伸長剤 (b-2) および有機ジイソシアネート化合物 (b-3) を反応させて得られる熱可塑性重合体組成物は、ブロック共重合体 ($\alpha : \beta$) の他に、未反応の官能基含有ブロック共重合体 (a)、高分子ポリオール (b-1)、鎖伸長剤 (b-2) および有機ジイソシアネート化合物 (b-3)、さらには、高分子ポリオール (b-1)、鎖伸長剤 (b-2) および有機ジイソシアネート化合物 (b-3) から形成されるポリウレタンなどを含有することがある。これらの含有量は、各成分の使用量、反応率、その他の反応条件等に応じて種々変化する。

【0015】官能基含有ブロック共重合体 (a) を構成する芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなり、場合により少量の他の不飽和単量体に由来する構造単位を有する重合体ブロックである。

【0016】官能基含有ブロック共重合体 (a) における芳香族ビニル化合物系重合体ブロックを構成する芳香族ビニル化合物単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル) スチレン、1-ビニルナフタレンなどから誘導される構造単位を挙げることができる。芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは前記した芳香族ビニル化合物の1種または2種以上から誘導される構造単位を有することができる。これらのうちでも、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、スチレンおよび/または α -メチルスチレンから誘導される構造単位より主としてなっていることが好ましい。

【0017】また、官能基含有ブロック共重合体 (a) における共役ジエン系重合体ブロックは、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどの共役ジエン系化合物の1種または2種以上から主として形成された重合体ブロックであることが好ましい。これらのうちでも、共役ジエン系重合体ブロックは、1, 3-ブタジエンおよび/または2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソプレン) から誘導される構造単位よりなっていることが、熱可塑性重合体組成物の溶融接着性が良好になり、特にオレフィン系重合体に対する溶融接着性が優れたものとなる点でより好ましい。

【0018】特に、ポリプロピレンに対する接着強度の大きな熱可塑性重合体組成物を得たい場合は、官能基含有ブロック共重合体 (a) における共役ジエン系重合体ブロックが、1, 2-結合若しくは3, 4-結合またはそれらの合計の割合が30モル%以上である、イソプレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロック、イソプレンとブタジエンとの共重合体ブロックおよびこれらの重合体ブロックの水素添加物から選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックであることが好ましい。

【0019】官能基含有ブロック共重合体 (a) における、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとの結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの2つ以上が組合わさった結合形態のいずれであってもよく、これらのうちでも直鎖状の結合形態であることが好ましい。

【0020】官能基含有ブロック共重合体 (a) の例としては、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックをXで、共役ジエン系重合体ブロックをYで表したときに、式：

(X-Y)_m-X、(X-Y)_n、Y-(X-Y)

。(式中、m、nおよびpはそれぞれ1以上の整数を示す) などで表されるブロック共重合体を挙げることができる。これらのうちでも、2個以上の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックXと1個以上の共役ジエン系重合体ブロックが直鎖状に結合したブロック共重合体、特に、式：X-Y-Xで表されるトリブロック共重合体が、非粘着性、溶融成形性、溶融接着性などの種々の特性に優れた熱可塑性重合体組成物を確実に得ることができるという観点から好ましく用いられる。

【0021】官能基含有ブロック共重合体 (a) における共役ジエン系重合体ブロックは水素添加されていなくても、一部が水素添加されていても、または全部が水素添加されていてもよい。官能基含有ブロック共重合体 (a) における共役ジエン系重合体ブロックの水素添加率は、耐熱性、耐候性および耐光性の観点から、50モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましい。

【0022】官能基含有ブロック共重合体 (a) における、芳香族ビニル化合物から誘導される構造単位的全構造単位に対する含有量は、5~90重量% (共役ジエンから誘導される構造単位の含有量が95~10重量%) であることが好ましく、10~90重量% (同90~10重量%) であることがより好ましい。

【0023】特に、オレフィン系重合体に対する接着強度が大きい熱可塑性重合体組成物を得たい場合は、官能基含有ブロック共重合体 (a) における芳香族ビニル化合物から誘導される構造単位の含有量が5~60重量% (共役ジエンから誘導される構造単位の含有量が95~40重量%) であることが好ましく、10~50重量% (同90~50重量%) であることがより好ましい。また、スチレン系重合体に対する接着強度が大きい熱可塑

性重合体組成物を得たい場合は、官能基含有ブロック共重合体(a)における芳香族ビニル化合物から誘導される構造単位の含有量が40～90重量%(共役ジエンから誘導される構造単位の含有量が60～10重量%)であることが好ましく、50～90重量%(同50～10重量%)であることがより好ましい。

【0024】官能基含有ブロック共重合体(a)における有機ジイソシアネート化合物と反応性のある官能基としては、例えば、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基、酸無水物基、チオカルボキシ基、イソシアネート基などが挙げられる。官能基含有ブロック共重合体(a)は、これらの官能基の内の1種類を含有していてもよいし、2種以上を含有していてもよい。官能基含有ブロック共重合体(a)が有する、有機ジイソシアネート化合物と反応し得る官能基としては、熱可塑性重合体組成物の製造に際し、均一なポリウレタン形成反応が行えることから、水酸基が好ましい。

【0025】また、官能基含有ブロック共重合体(a)における有機ジイソシアネート化合物と反応性のある官能基は、官能基含有ブロック共重合体(a)の末端に位置していることが必要である。有機ジイソシアネート化合物と反応し得る官能基が官能基含有ブロック共重合体(a)の末端に位置することにより、ポリウレタン形成反応による主鎖延長に該官能基が関与し、上記した非粘着性、溶融成形性、溶融接着性などの種々の特性に優れた熱可塑性重合体組成物を確実に得ることができる。また、官能基含有ブロック共重合体(a)における有機ジイソシアネート化合物と反応し得る官能基の数は、官能基含有ブロック共重合体(a)1分子当たりの平均で0.6以上であることが好ましく、0.7以上であることがより好ましい。

【0026】官能基含有ブロック共重合体(a)の数平均分子量は、10,000～150,000の範囲内であることが好ましく、20,000～100,000の範囲内であることがより好ましい。前記した範囲内の数平均分子量を有する官能基含有ブロック共重合体(a)を使用することにより、非粘着性、溶融成形性および溶融接着性などの種々の特性に優れた熱可塑性重合体組成物が得られる。なお、本明細書でいう官能基含有ブロック共重合体(a)の数平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)により標準ポリスチレン換算で測定した値である。

【0027】官能基含有ブロック共重合体(a)の、230℃、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート(MFR)は、0.01～100g/10分の範囲内であることが好ましく、0.05～80g/10分の範囲内であることがより好ましい。前記したメルトフローレートを有する官能基含有ブロック共重合体(a)を使用することにより、非粘着性、溶融成形性、溶融接着性などの種々の特性に優れた熱可塑性重合体組成物が得

られる。なお、本明細書でいう官能基含有ブロック共重合体(a)のメルトフローレートは、ASTM D-1238に準拠して測定した値である。

【0028】本発明で使用する高分子ポリオール(b-1)としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ジエン重合体系ポリオール、ひまし油系ポリオール、シリコン系ポリオール、ビニル重合体系ポリオールなどが挙げられる。これらのうちでも、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ジエン重合体系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオールが好ましく用いられ、ポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールがより好ましく用いられる。高分子ポリオール(b-1)は、1種類のものを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0029】上記のポリエステルポリオールは、例えば、常法にしたがって、ポリオール成分とポリカルボン酸、そのエステル、無水物などのエステル形成性誘導体などのポリカルボン酸成分とを直接エステル化反応またはエステル交換反応に付すか、あるいはポリオールを開始剤としてラク톤を開環重合させることにより製造することができる。

【0030】ポリエステルポリオールの製造に用いるポリオール成分としては、ポリエステルの製造において一般的に使用されているものを用いることができ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、2,7-ジメチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,9-ノナンジオール、2,8-ジメチル-1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール等の炭素数2～15の脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、シクロオクタジメタノール等の脂環式ジオール；1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン等の芳香族ジオール；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、1,2,6-ヘンサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン等の1分子当たり水酸基を3個以上有するポリオールなどを挙げることができる。これらのうちでも、ポリエステルポリオールの製造に当たっては、2-メチル-1,4-

ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオールなどのメチル基を側鎖として有する炭素数5~12の脂肪族ジオールを使用することが好ましく、特にこれらの分岐脂肪族ジオールを、ポリエステルポリオール製造に用いる全ジオール成分の30モル%以上、更には50モル%以上の割合で使用する方がより好ましい。ポリエステルポリオール製造に当たっては、上記したポリオールのうちの1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】ポリエステルポリオール製造に用いるポリカルボン酸成分としては、ポリエステルの製造において一般的に使用されているポリカルボン酸成分を使用でき、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、メチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、トリメチルアジピン酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸等の炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の3官能以上のポリカルボン酸；それらのエステル形成性誘導体などを挙げることができる。これらのうちでも、炭素数6~12の脂肪族ジカルボン酸、特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸が好ましく用いられる。ポリカルボン酸は、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0032】ポリエステルポリオール製造に用いる前記のラクトンとしては、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトンなどを挙げることができる。

【0033】また、上記したポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオールの存在下に、環状エーテルを開環重合して得られるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(メチルテトラメチレングリコール)などを挙げることができる。これらの1種または2種以上を用いることができる。これらのうちでも、ポリテトラメチレングリコールおよび/またはポリ(メチルテトラメチレン)グリコールが好ましく用いられる。

【0034】上記したポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリオールとジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート等のカーボネート化合物との反応により得られるものを挙げることができる。ポリカーボネートポリオールを構成するポリオールとしては、ポリエステルポリオールの構成

成分として先に例示したポリオールを用いることができる。また、ジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどを、アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネートなどを、ジアリールカーボネートとしては、例えば、ジフェニルカーボネートなどを挙げることができる。

【0035】上記したポリエステルポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリオール、ポリカルボン酸およびカーボネート化合物を同時に反応させて得られたもの、あるいは予め上記した方法によりポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールをそれぞれ合成し、次いでそれらをカーボネート化合物と反応させるか、またはポリオールおよびポリカルボン酸と反応させることによって得られたものなどを挙げることができる。

【0036】さらに、上記したジエン重合体系ポリオールまたはポリオレフィン系ポリオールの例としては、重合開始剤の存在下に、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン、またはそれらと他のモノマーをリビング重合法などにより重合した後に、重合活性末端にヒドロキシル基含有エポキシ化合物を反応させて得られる、ポリイソプレンポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリ(ブタジエン/イソプレン)ポリオール、ポリ(ブタジエン/アクリロニトリル)ポリオール、ポリ(ブタジエン/スチレン)ポリオール、あるいはそれらの水素添加物などを挙げることができる。これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0037】本発明で使用する高分子ポリオール(b-1)の数平均分子量は、500~10,000の範囲内であることが必要である。かかる数平均分子量を有する高分子ポリオール(b-1)を使用することにより、上記した非粘着性、溶融成形性、溶融接着性などの種々の特性に優れた熱可塑性重合体組成物を確実に得ることができる。高分子ポリオール(b-1)の数平均分子量は、700~8,000の範囲内であることが好ましく、800~5,000の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書でいう高分子ポリオール(b-1)の数平均分子量は、JIS K-1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

【0038】本発明で使用する鎖伸長剤(b-2)としては、熱可塑性ポリウレタンの製造に従来から用いられている鎖伸長剤を使用することができるが、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個以上有する分子量300以下の低分子化合物が好ましい。鎖伸長剤(b-2)としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオ

ール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシリレングリコール等のジオール類；ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のジアミン類；アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコール等のアミノアルコール類などが挙げられる。これらの鎖伸長剤は1種類のものを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。鎖伸長剤(b-2)としては、これらのうちでも、炭素数2~10の脂肪族ジオールが好ましく用いられ、1,4-ブタンジオールがより好ましく用いられる。

【0039】また、本発明で使用する有機ジイソシアネート化合物(b-3)としては、熱可塑性ポリウレタンの製造に従来から用いられている有機ジイソシアネート化合物を使用することができる。有機ジイソシアネート化合物(b-3)としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネートなどが挙げられる。これらの有機ジイソシアネート化合物は、1種類のものを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。有機ジイソシアネート化合物(b-3)としては、これらのうちでも、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましく用いられる。

【0040】官能基含有ブロック共重合体(a)、高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)および有機ジイソシアネート化合物(b-3)を反応させて熱可塑性重合体組成物を製造するに当たり、各成分の割合は、[官能基含有ブロック共重合体(a)の重量]：

[高分子ポリオール(b-1)の重量+鎖伸長剤(b-2)の重量+有機ジイソシアネート化合物(b-3)の重量]=40：60~90：10の範囲内であることが必要である。官能基含有ブロック共重合体(a)の割合が上記の範囲より少ないと、極性の低い重合体に対する熱可塑性重合体組成物の熔融接着性が低下し、しかも熔融成形性などに優れる熱可塑性重合体組成物を得ることが困難になる。一方、官能基含有ブロック共重合体(a)の割合が上記の範囲を越えると、極性の高い重合体に対する熱可塑性重合体組成物の熔融接着性が低下し、しかも熔融成形性などに優れる熱可塑性重合体組成物を得ることが困難になる。各成分の割合は、[官能基含有ブロック共重合体(a)の重量]：

高分子ポリオール(b-1)の重量+鎖伸長剤(b-2)の重量+有機ジイソシアネート化合物(b-3)の重量]=40：60~75：25の範囲内であることが好ましく、[官能基含有ブロック共重合体(a)の重量]：

[高分子ポリオール(b-1)の重量+鎖伸長剤(b-2)の重量+有機ジイソシアネート化合物(b-3)の重量]=45：55~65：35の範囲内であることがより好ましい。
【0041】また、高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)および有機ジイソシアネート化合物(b-3)の割合については、有機ジイソシアネート化合物(b-3)由来の窒素原子含有量が、高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)および有機ジイソシアネート化合物(b-3)の合計重量に基づいて3~6.8重量%の範囲内となる必要がある。有機ジイソシアネート化合物(b-3)由来の窒素原子含有量が高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)および有機ジイソシアネート化合物(b-3)の合計重量に基づいて3重量%未満である場合には、得られる熱可塑性重合体組成物の軟化点および硬度が低下し、熔融成形性や耐熱性に優れる熱可塑性重合体組成物を得ることが困難になる。一方、有機ジイソシアネート化合物(b-3)由来の窒素原子含有量が高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)および有機ジイソシアネート化合物(b-3)の合計重量に基づいて6.8重量%を越える場合には、熔融成形性、熔融接着性に優れる熱可塑性重合体組成物を得ることが困難となる。有機ジイソシアネート化合物(b-3)由来の窒素原子含有量は、高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)および有機ジイソシアネート化合物(b-3)の合計重量に基づいて3.2~6.5重量%の範囲内であることが好ましく、3.5~6.0重量%の範囲内であることがより好ましく、3.5~5.5重量%の範囲内であることがさらに好ましい。

【0042】有機ジイソシアネート化合物(b-3)由来の窒素原子含有量を上記した範囲とすることにより、前記したブロック共重合体(α：β)におけるポリウレタンブロックβの硬度、並びに高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)および有機ジイソシアネート化合物(b-3)から形成されるポリウレタンの硬度を調節することができる。ポリウレタンブロックβの硬度は、同ブロックに対応するポリウレタンの硬度で表現した場合、80(JIS A硬度)を越えていることが好ましく、85(JIS A硬度)~70(JIS D硬度)の範囲内であることがより好ましく、85(JIS A硬度)~60(JIS D硬度)の範囲内であることがさらに好ましい。また、高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(b-2)および有機ジイソシアネート化合物(b-3)から形成されるポリウレタンの硬度も80(JIS A硬度)を越えていることが好ましく、

85 (JIS A硬度) ~ 70 (JIS D硬度) の範囲内であることがより好ましく、85 (JIS A硬度) ~ 60 (JIS D硬度) の範囲内であることがさらに好ましい。

【0043】また、官能基含有ブロック共重合体 (a)、高分子ポリオール (b-1)、鎖伸長剤 (b-2) および有機ジイソシアネート化合物 (b-3) を反応させるに際し、反応系に存在する活性水素原子：イソシアネート基のモル比が1：0.9~1.3の範囲内、好ましくは1：0.95~1.10の範囲内となるように、官能基含有ブロック共重合体 (a)、高分子ポリオール (b-1)、鎖伸長剤 (b-2) および有機ジイソシアネート化合物 (b-3) の使用量を調節することが、上記した非粘着性、熔融成形性、耐熱性および熔融接着性などの種々の特性に優れた熱可塑性重合体組成物を得る上で望ましい。なお、上記でいう活性水素原子とは、官能基含有ブロック共重合体 (a)、高分子ポリオール (b-1) および鎖伸長剤 (b-2) において、イソシアネート基と反応し得る官能基の水素原子を総称したものである。

【0044】また、官能基含有ブロック共重合体 (a)、高分子ポリオール (b-1)、鎖伸長剤 (b-2) および有機ジイソシアネート化合物 (b-3) の反応による、ポリウレタン形成反応時または反応後に、本発明の効果を損なわない範囲内で必要に応じて、ポリスチレン系樹脂；オレフィン系重合体；熱硬化型ポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂；ポリ塩化ビニリデン樹脂；ポリ塩化ビニル系樹脂；ポリカーボネート樹脂；アクリル樹脂；ポリオキシメチレン樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物；芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物、共役ジエン化合物およびオレフィン化合物から選ばれる少なくとも1種との共重合体等の樹脂；補強剤、着色剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐加水分解性向上剤、防かび剤、抗菌剤、安定剤等の各種添加剤；ガラス繊維、ポリエステル繊維等の各種繊維；タルク、シリカ、木粉等の充填剤；各種カップリング剤などの任意の成分を添加してもよい。

【0045】本発明の熱可塑性重合体組成物を製造するに当たっては、高分子ポリオール (b-1)、鎖伸長剤 (b-2) および有機ジイソシアネート化合物 (b-3) によるポリウレタン形成反応が実質的に完了するまでの間に、官能基含有ブロック共重合体 (a) を反応系に存在させておくこと（一段階製造法）が必要である。このような反応様式を採用することにより、上記した非粘着性、熔融成形性、熔融接着性などの種々の特性に優れた熱可塑性重合体組成物を確実に得ることができる。

【0046】本発明の熱可塑性重合体組成物は、公知のウレタン化技術を利用して製造することができる。ウレタン化技術としては、プレポリマー法またはワンショット

ト法のいずれもが採用可能である。本発明の熱可塑性重合体組成物の製造方法の具体例としては、以下の①~⑤の方法を挙げることができる。

【0047】①官能基含有ブロック共重合体 (a)、高分子ポリオール (b-1) および鎖伸長剤 (b-2) を混合して40~100℃に加熱し、得られた混合物に、該混合物における活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1：0.9~1.3となる割合で有機ジイソシアネート化合物 (b-3) を添加して短時間攪拌した後、例えば、50~160℃に加熱して熱可塑性重合体組成物を製造する方法。

【0048】②官能基含有ブロック共重合体 (a)、高分子ポリオール (b-1)、鎖伸長剤 (b-2) および有機ジイソシアネート化合物 (b-3) を、活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1：0.9~1.3となる割合で混合して、例えば、180~260℃で反応させつつ混練して熱可塑性重合体組成物を製造する方法。

【0049】③多軸スクリュウ型押出機などの押出機に、高分子ポリオール (b-1)、鎖伸長剤 (b-2) および有機ジイソシアネート化合物 (b-3) を連続的に供給して90~260℃に加熱し、そのウレタン化反応が実質的に完了する前に、該混合物における活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1：0.9~1.3となる割合で官能基含有ブロック共重合体 (a) を連続的に供給して、例えば、180~260℃で連続熔融重合して熱可塑性重合体組成物を製造する方法。

【0050】④多軸スクリュウ型押出機などの押出機に、官能基含有ブロック共重合体 (a)、高分子ポリオール (b-1)、鎖伸長剤 (b-2) および有機ジイソシアネート化合物 (b-3) を、活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1：0.9~1.3となる割合で連続的に供給して、例えば、180~260℃で連続熔融重合して熱可塑性重合体組成物を製造する方法。

【0051】⑤官能基含有ブロック共重合体 (a)、高分子ポリオール (b-1)、鎖伸長剤 (b-2) および有機ジイソシアネート化合物 (b-3) を、活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1：0.9~1.3となる割合で、有機溶媒中に加えて有機溶媒中でポリウレタン形成反応を行って、熱可塑性重合体組成物を製造する方法。

【0052】これらの方法のうちでも、有機溶媒を使用しない上記①~④の方法が好ましく採用され、特に上記③または④の押出機を用いる連続熔融重合法が、目的とする熱可塑性重合体組成物を生産性良く製造できることから望ましい。

【0053】本発明の熱可塑性重合体組成物は、熔融成形性に優れており、射出成形、押出成形、インフレーション

ヨン成形、ブロー成形、カレンダー成形、プレス成形、注型などの任意の成形方法によって種々の成形品を円滑に成形することができる。特に、本発明の熱可塑性重合体組成物は非粘着性で、かつ熔融成形性に優れているので、例えば、射出成形などにより成形品を製造する際に、金型からの成形品の離型が良好であり、高品質の成形品を生産性良く製造することができる。また、例えば、押出成形などによるフィルムやシートを製造する際に、押出安定性が良好であり、高品質のフィルムやシートを生産性良く製造することができる。

【0054】その上、本発明の熱可塑性重合体組成物を用いて上記した射出成形、押出成形、その他の成形を行って得られる成形品、シート、フィルムなどの各種成形品は、非粘着性で、耐熱性、引張破断強度や引張破断伸びなどの力学的特性、耐油性、耐水性、弾性回復性などの特性に優れ、残留歪みが小さく、且つ適度な柔軟性を有しており、しかも平滑な表面を有し表面状態も良好であるので、それらの特性を活かして、例えば、コンベアベルト、各種キーボード、ラミネート品、各種容器用のフィルムやシート、ホース、チューブ、自動車部品、機械部品、靴底、時計バンド、バックング材、制振材などの各種用途に使用することができる。

【0055】さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は、前記した特性と併せて、各種素材に対して高い熔融接着性を有し、極性の低い樹脂および極性の高い樹脂の両方に対して熔融接着性を有する。そのため、本発明の熱可塑性重合体組成物は、各種積層構造体の製造に極めて有効である。

【0056】本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる樹脂層を有する積層構造体としては、何ら限定されるものではないが、例えば、本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる1つの樹脂層と他の材料よりなる1つの層が積層した2層構造体、他の材料よりなる2つの表面層（表裏面層）の間に本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる樹脂層が中間層として存在する3層構造体、他の材料よりなる1つの層の表裏面に本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる樹脂層が積層した3層構造体、本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる樹脂層と他の1種または2種以上の材料よりなる層が交互に4層以上に積層した多層構造体などを挙げることができる。本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる樹脂層と積層する上記した他の材料としては、本発明の熱可塑性重合体組成物以外の他の各種熱可塑性樹脂またはその組成物、熱硬化性樹脂、紙、布帛、金属、木材、セラミックスなどを挙げることができる。

【0057】上記した積層構造体の製造方法としては、例えば、前記した他の材料を本発明の熱可塑性重合体組成物で熔融被覆して積層構造体を製造する方法、2つ以上の他の材料の間に本発明の熱可塑性重合体組成物を熔融下に導入して接着、一体化させる方法、他の材料を金

型内に配置（インサート）した状態で本発明の熱可塑性重合体組成物を熔融下に金型内に充填して接着、一体化させる方法、他の材料が熱可塑性である場合は本発明の熱可塑性重合体組成物と他の材料を共押出成形して接着、一体化させる方法などを採用することができる。

【0058】本発明の熱可塑性重合体組成物は、上述のように、極性の低い樹脂および極性の高い樹脂の両方に対して良好な熔融接着性を示し、特に極性の低い樹脂に対する熔融接着性に優れている。本発明の熱可塑性重合体組成物は、例えば、ポリスチレン系樹脂；オレフィン系重合体；ポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂；ポリ塩化ビニリデン樹脂；ポリ塩化ビニル系樹脂；ポリカーボネート樹脂；アクリル樹脂；ポリオキシメチレン樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物；芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物、共役ジエン化合物およびオレフィン化合物から選ばれる少なくとも1種との共重合体などの樹脂またはそれらを含む組成物と熔融接着されて各種の積層構造体を形成することができる。

【0059】本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる樹脂層を有する積層構造体の構造を具体的に例示すると、以下の積層構造体（イ）、積層構造体（ロ）および積層構造体（ハ）などを挙げることができる。

積層構造体（イ）：本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる樹脂層（A）とスチレン系重合体またはオレフィン系重合体よりなる樹脂層（B）とが、樹脂層（A）／樹脂層（B）の形態で積層した構造を少なくとも一部に有する積層構造体。

積層構造体（ロ）：本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる樹脂層（A）と極性樹脂、例えば、ポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂；ポリ塩化ビニリデン樹脂；ポリ塩化ビニル系樹脂；ポリカーボネート樹脂；アクリル樹脂；ポリオキシメチレン樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物；芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物の共重合体（AS樹脂）；芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物およびシアン化ビニル化合物の共重合体（ABS樹脂）などの樹脂またはそれらを含む組成物よりなる樹脂層（C）が、樹脂層（A）／樹脂層（C）の形態で積層した構造を少なくとも一部に有する積層構造体。

積層構造体（ハ）：本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる樹脂層（A）とスチレン系重合体またはオレフィン系重合体よりなる樹脂層（B）と前記極性樹脂よりなる樹脂層（C）が、樹脂層（B）／樹脂層（A）／樹脂層（C）の形態で積層した構造を少なくとも一部に有する積層構造体。

【0060】積層構造体（イ）および積層構造体（ハ）において、樹脂層（B）は、極性の低い、スチレン系重合体またはオレフィン系重合体から主としてなる。スチレン系重合体としては、スチレン系単量体から誘導され

る構造単位を10重量%以上含有する重合体が好ましく用いられ、50重量%以上含有する重合体がより好ましく用いられる。スチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、3,4-ジメチルスチレンなどを挙げることができる。スチレン系重合体はスチレン系単量体の1種または2種以上から誘導される構造単位を有している。また、該スチレン系重合体は変性されていてもよいし、架橋されていてもよい。また、樹脂層(B)を形成するスチレン系重合体は、ゴム質重合体を含有するスチレン系重合体組成物であってもよい。その場合のゴム質重合体は、ガラス転移温度が0℃以下のものであることが好ましい。そのようなゴム質重合体としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルを30重量%以下の割合で含有するスチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソプレン、ポリクロロプレンなどを挙げることができる。ゴム質重合体は、ガラス転移温度が-20℃以下のものであることが好ましい。

【0061】また、樹脂層(B)を形成するオレフィン系重合体としては、エチレン、プロピレン、ブチレンなどのオレフィンの単独重合体、前記したオレフィンの2種以上からなるオレフィン共重合体、または前記したオレフィンの1種または2種以上と他のビニル系単量体の1種または2種以上との共重合体を挙げることができる。また、該オレフィン系重合体は変性されていてもよいし、架橋されていてもよい。また、場合によっては、樹脂層(B)は、上記したスチレン系重合体(組成物)の1種または2種以上と、上記したオレフィン系重合体の1種または2種以上とを含有する重合体組成物からなっているともよい。

【0062】さらに、樹脂層(B)は、その本来の特性の妨げにならない限りは、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、着色剤、滑剤、帯電防止剤、離型剤、難燃剤、紫外線吸収剤などの添加剤の1種または2種以上を含有しているともよい。

【0063】積層構造体(ロ)および積層構造体(ハ)における樹脂層(C)は、極性の高い樹脂よりなっており、例えば、ポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂；ポリ塩化ビニリデン樹脂；ポリ塩化ビニル系樹脂；ポリカーボネート樹脂；アクリル樹脂；ポリオキシメチレン樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物；芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物の共重合体(AS樹脂)；芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物およびシアン化ビニル化合物の共重合体(ABS樹脂)それらの混合物などが挙げられ、それらは変性されていてもよいし、架橋されていてもよい。これらの中でも樹脂層(C)を構成する素材としては、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂並びに芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物およびシアン

化ビニル化合物の共重合体(ABS樹脂)から選ばれる少なくとも1種の樹脂を使用することが好ましく、ポリウレタン樹脂を使用することがより好ましい。

【0064】また、樹脂層(C)は、樹脂層(C)の性質を損なわない限りは、必要に応じて、熱安定剤(例えば、金属セッケン、リン化合物、硫黄化合物、フェノール系化合物、L-アスコルビン酸類、エポキシ化合物など)、可塑剤(例えば、脂肪族二塩基酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、脂肪酸エステル、ポリエステル系化合物、リン酸エステルなど)、耐衝撃性付与剤(例えば、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体など)、無機微粉末、有機滑剤、分散剤、染料、帯電防止剤、酸化防止剤などの1種または2種以上を含有しているともよい。

【0065】上記の積層構造体(イ)、積層構造体(ロ)または積層構造体(ハ)では、各層の厚さは特に制限されず、各層を構成する重合体の種類、積層構造体(イ)、積層構造体(ロ)または積層構造体(ハ)における全体の層数、積層構造体(イ)、積層構造体(ロ)または積層構造体(ハ)の用途などに応じて適宜調節し得るが、一般には、樹脂層(A)の厚さを1 μ m~5mm、樹脂層(B)の厚さを5 μ m~10mm、樹脂層(C)の厚さを5 μ m~10mmとしておくことが、積層構造体(イ)、積層構造体(ロ)または積層構造体(ハ)の製造の容易性、層間接着性などの点から好ましい。

【0066】積層構造体(イ)、積層構造体(ロ)または積層構造体(ハ)における全体の層数は、積層構造体(イ)にあつては、樹脂層(A)/樹脂層(B)の積層構造を少なくとも一部に有しており、積層構造体(ロ)にあつては、樹脂層(A)/樹脂層(C)の積層構造を少なくとも一部に有しており、積層構造体(ハ)にあつては、樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(C)の順に積層されている構造を少なくとも一部に有している限り、特に制限されるものではない。また、積層構造体(イ)、(ロ)および(ハ)は、必要に応じ、他の材料(例えば、紙、布帛、金属、セラミック、木材など)からなる層を1つまたは2つ以上有しているともよい。

【0067】何ら限定されるものではないが、積層構造体(イ)の例としては、樹脂層(A)/樹脂層(B)からなる2層構造物；樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(B)からなる3層構造物；(紙、布帛または金属からなる層)/樹脂層(A)/樹脂層(B)からなる3層構造物；樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(B)/樹脂層(A)からなる4層構造物；樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(B)からなる5層構造物；(紙、布帛または金属からなる層)/樹脂層(A)/樹脂層(B)/樹脂層(A)/

(紙、布帛または金属からなる層) からなる5層構造物などを挙げることができる。また、積層構造体(ロ)の例としては、樹脂層(A)/樹脂層(C) からなる2層構造物；樹脂層(C)/樹脂層(A)/樹脂層(C) からなる3層構造物；(紙、布帛または金属からなる層)/樹脂層(A)/樹脂層(C) からなる3層構造物；樹脂層(C)/樹脂層(A)/樹脂層(C)/樹脂層(A) からなる4層構造物；樹脂層(C)/樹脂層(A)/樹脂層(C)/樹脂層(A)/樹脂層(C) からなる5層構造物；(紙、布帛または金属からなる層)/樹脂層(A)/樹脂層(C)/樹脂層(A)/(紙、布帛または金属からなる層) からなる5層構造物などを挙げることができる。さらに、積層構造体(ハ)の例としては、樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(C) からなる3層構造物；(紙、布帛または金属からなる層)/樹脂層(C)/樹脂層(A)/樹脂層(B) からなる4層構造物；樹脂層(C)/樹脂層(A)/樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(C) からなる5層構造物；樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(C)/樹脂層(A)/樹脂層(B) からなる5層構造物；(紙、布帛または金属からなる層)/樹脂層(C)/樹脂層(A)/樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(C)/(紙、布帛または金属からなる層) からなる7層構造物；(紙、布帛または金属からなる層)/樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(C)/(紙、布帛または金属からなる層)/樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(C)/樹脂層(A)/樹脂層(B)/(紙、布帛または金属からなる層) からなる7層構造物などを挙げることができる。

【0068】上記において、1つの積層構造体中に2つ以上の樹脂層(B)および/または2つ以上の樹脂層(C)が存在する場合、該2つ以上の樹脂層(B)および/または2つ以上の樹脂層(C)は、それぞれ同じ重合体よりなるものであってもよいし、異なる重合体よりなるものであってもよい。

【0069】積層構造体(イ)、積層構造体(ロ)および積層構造体(ハ)の製造法としては、何ら限定されるものではないが、例えば、

[1] 樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物および樹脂層(B)用の重合体を用いるか[積層構造体(イ)を製造する場合]、樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物および樹脂層(C)用の重合体を用いるか[積層構造体(ロ)を製造する場合]、または樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物、樹脂層(B)用の重合体および樹脂層(C)用の重合体を用いて[積層構造体(ハ)を製造する場合]、それらを溶融共押出成形して、押出成形と同時に積層させて積層構造体を製造する方法；

[2] 樹脂層(B)および樹脂層(C)を構成するフィルム、シート、その他の成形品を射出成形や押出成形などにより予め製造しておき、樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物を溶融押出成形しながら予め製造

しておいた樹脂層(B)用の成形品および/または樹脂層(C)用の成形品と積層して一体化させて積層構造体を製造する方法；

[3] 本発明の熱可塑性重合体組成物、樹脂層(B)を構成する重合体、樹脂層(C)を構成する重合体を用いて、射出成形や押出成形などによりそれぞれの重合体よりなるフィルム、シート、その他の成形品を予め製造しておき、予め成形した樹脂層(A)を構成する成形品と樹脂層(B)または樹脂層(C)を構成する成形品を積層した後、または予め成形した樹脂層(B)を構成する成形品、樹脂層(A)を構成する成形品および樹脂層(C)を構成する成形品をこの順序で積層した後、高周波接着装置や加熱溶封機(ヒートシーラ)などを用いて加熱下に接着、一体化して、積層構造体を製造する方法；

[4] 樹脂層(B)および/または樹脂層(C)を構成する成形品を射出成形や押出成形などにより予め製造し、それを金型内に配置(インサート)しておき、そこに樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物を溶融下に充填し、接着、一体化させて、積層構造体を製造する方法；

[5] 樹脂層(B)を構成する重合体、樹脂層(C)を構成する重合体を用いて、射出成形や押出成形などによりそれぞれの重合体よりなるフィルム、シート、その他の成形品を予め製造しておき、樹脂層(B)を構成する成形品および樹脂層(C)を構成する成形品の一方に本発明の熱可塑性重合体組成物の溶液を塗布した後、樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(C)の順序になるように積層し、有機溶剤を蒸発させて接着、一体化して、積層構造体を製造する方法；

[6] 射出成形や押出成形などにより樹脂層(B)を構成するフィルム、シート、その他の成形品を予め製造し、次いで樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物を溶融押出成形しながら積層一体化して積層構造体(イ)を製造し、得られた積層構造体(イ)に塗料用や接着剤用に変性された前記極性樹脂を塗布した後、乾燥、硬化などにより接着、一体化して樹脂層(C)を形成することにより、積層構造体(ハ)を製造する方法；などを挙げることができる。

【0070】上記した[1]～[4]の場合には、有機溶剤を使用することなく、溶融した樹脂層(A)によって、樹脂層(A)と樹脂層(B)の間、または樹脂層(A)と樹脂層(C)の間の接着、一体化を行うことができるので、有機溶剤による自然環境の破壊や、作業環境の悪化、溶剤の回収などの問題や手間を生ずることなく、目的とする積層構造体を製造することができる。また、上記した[5]の場合には、有機溶剤を使用するものの、樹脂層(B)の表面に対し、プライマー処理、コロナ放電処理、プラズマ処理などの活性化処理を施す手間を省くことができるので、目的とする積層構造体を効

率的に製造することができる。さらに、上記した〔6〕の場合には、溶融した樹脂層（A）によって樹脂層（A）と樹脂層（B）の間を接着、一体化するので、樹脂層（B）の表面に対し、プライマー処理、コロナ放電処理、プラズマ処理などの活性化処理を施す手間を省くことができ、作業の効率化が図れる。また、有機溶媒を使用しないので、自然環境の破壊や、作業環境の悪化、溶剤の回収などの問題や手間を削減することができる。

【0071】共押出成形法によって積層構造体を製造する場合は、積層構造体の層数などに応じて、例えば2台以上の押出機を1つのダイに結合して、複数の重合体をダイの内側または外側で積層一体化して製造することができる。その場合のダイとしては、Tダイ、環状ダイなどを使用することができ、押出機やダイの形状や構造などは特に制限されない。

【0072】本発明の熱可塑性樹脂組成物を使用して得られる積層構造体は、積層構造体を構成している樹脂層（A）、樹脂層（B）、樹脂層（C）の性質に応じて、更には積層構造体を構成している他の材料層の材質や性質などに応じて、種々の用途に使用することができる。何ら限定されるものではないが、本発明の熱可塑性樹脂組成物を使用して得られる積層構造体は、例えば、インストルメントパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップ、ハンドル、エアバックカバーなどの自動車用内装部品；モール、バンパーなどの自動車外装部品；掃除機バンパー、冷蔵庫戸当たり、カメラグリップ、電動工具グリップ、リモコンスイッチ、OA機器の各種キートップなどの家電部品；水中眼鏡などのスポーツ用品；各種カバー；耐摩耗性、密閉性、防音性、防振性などを目的とした各種パッキン付き工業部品；カールコード電線被覆；食品用、医療用、農業用包装用などの各種フィルム；壁紙、化粧板などの建材；ベルト、ホース、チューブ、マット、シート、消音ギアなどの電気・電子部品などに使用することができる。

【0073】また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、ホットメルト接着剤としてそのまま保存、流通、販売することができる。また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、必要ときに、各種製品や上記の各種積層構造体の製造において、ホットメルト接着剤として使用することができる。本発明の熱可塑性重合体組成物を使用してなるホットメルト接着剤においては、その形態は特に制限されず、例えば、ペレットなどの粒状体、棒状体、フィルム、シート、板状体などの任意の形状をとり得る。

【0074】

【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、熱可塑性重合体組成物の溶融粘度、押出成形性（積層構造体の製造状態および表面状態）および射出成形性（積

層構造体の表面状態）、並びに積層構造体における接着強度、耐熱性および塗料の付着性は、以下の方法により測定または評価した。

【0075】（1）溶融粘度：1333.2Pa（10 Torr）以下の圧力下、80℃で1時間減圧乾燥した熱可塑性重合体組成物の溶融粘度を、高化式フローテスター（島津製作所製；キャピラリーレオメーターCFT-500D（ノズル寸法：直径1mm×長さ10mm））を使用して、荷重490N（50kgf）、温度200℃の条件下で測定した。

【0076】（2）積層構造体の製造時の押出成形性 3台の押出機を用いて3種類の樹脂を1組の共通ダイ（25mmφ、シリンダー温度：190～245℃、ダイス温度：230℃）に導き、そのダイ内部において樹脂同士を溶融状態で積層一体化した後、60℃のロール上に押し出して冷却して、最外層（50μm）／接着層（10μm）／中間層（50μm）／接着層（10μm）／最外層（50μm）からなる5層の積層構造体を製造した。吐出量を4kg/hr（ロールの巻き取り速度は約2m/分）および10kg/hr（ロールの巻き取り速度は5m/分）としたときに得られた積層構造体の状態を観察すると共に、巻き取った積層構造体の平滑性を観察した。評価基準は以下に示すとおりである。

押出成形性の評価基準

○：吐出量4kg/hrおよび10kg/hrで押し出した積層構造体に凹凸や湾曲などの不良現象が生じておらず、同積層構造体は平滑な表面を有しており、且つ同積層構造体の製造時に正常に巻き取りが可能である。

△：吐出量4kg/hrで押し出した積層構造体には凹凸や湾曲などの不良現象が生じておらず、同積層構造体は平滑な表面を有しており、且つ同積層構造体の製造時に正常な巻き取りが可能である。また、吐出量10kg/hrで押し出した積層構造体には凹凸や湾曲などの不良現象が多少生じるか、或いは、同積層構造体の表面の平滑性が多少損なわれるかしたが、製造時の巻き取りは可能である。

×：吐出量4kg/hrで押し出した積層構造体に凹凸や湾曲などの不良現象が多少生じるか、或いは、同積層構造体の表面の平滑性が多少損なわれるかしたが、同積層構造体の製造時に巻き取りは可能である。また、吐出量10kg/hrで押し出した積層構造体には凹凸や湾曲が生じ、同積層構造体の表面は平滑でなく、且つ同積層構造体の製造時には正常な巻き取りが不可能である。

【0077】（3）積層構造体の製造時の射出成形性 表面を鏡面仕上げした金型を用いて、その金型内に樹脂板（最外層）〔直径：120mm、厚さ：1mm〕を予め配置しておき、そこに実施例または比較例で得られた熱可塑性重合体組成物を射出（シリンダー温度：200～220℃、金型温度：40℃）して、樹脂板の一方の表面に熱可塑性重合体組成物（接着層）の層が積層した

積層構造体(直径:120mm、積層構造体の厚さ:2mm)を製造し、得られた積層構造体の表面状態を観察した。評価基準は以下に示すとおりである。

射出成形性の評価基準

○:積層構造体の表面の全面が滑らかで平滑であってフローマークも観察されない。

△:積層構造体の表面の一部にフローマークが発生し、平滑でない部分が若干観察される。

×:積層構造体の表面の全面にフローマークが発生し、表面に凹凸が発生している。

【0078】(4) 積層構造体における接着強度

以下の実施例または比較例で得られた熱可塑性重合体組成物を使用して、上記(2)または(3)に示した方法で製造した積層構造体[押出成形で製造した最外層(50μm)/接着層(10μm)/中間層(50μm)/接着層(10μm)/最外層(50μm)からなる5層の積層構造体、または射出成形で製造した2層の積層構造体(直径120mm、厚さ2mm)]から試験片(サイズ:1cm×8cm)を切り出し、最外層または中間層と接着層(熱可塑性重合体組成物よりなる層)との界面接着強度を、島津製作所製「オートグラフ測定装置IS-500D」を使用して、室温下、引張速度300mm/分の条件で180度剥離試験により求めた。なお、最外層と接着層、または中間層と接着層の接着強度を測定する際に、層間の接着が極めて強固であり、各層間の剥離出しができず、そのため接着強度の測定が行えない場合には、「剥離不能」と評価した。また、上記の各層間の接着が非常に弱く、手で容易に剥離できるものは、「剥離」と評価した。

【0079】(5) 耐熱性の評価

80℃の熱風下に上記(2)の押出成形で製造した最外層(50μm)/接着層(10μm)/中間層(50μm)/接着層(10μm)/最外層(50μm)からなる5層の積層構造体を1000時間放置した後、積層構造体の表面状態を観察した。評価基準は以下に示すとおりである。

耐熱性の評価基準

◎:積層構造体が熱処理前と変わらず完全である。

○:積層構造体に少し変化がある。

×:積層構造体が全部剥がれてしまう。

【0080】(6) 塗料の付着性評価

上記(3)に示した方法で製造した積層構造体(直径:120mm、厚さ:2mm)の接着層(熱可塑性重合体組成物よりなる層)の表面に、二液型有機溶剤系ウレタン系塗料[関西ペイント(株)社製、レタンPG80(商品名)]を塗布し、100℃、15分の条件で硬化させた。次に、カッターナイフを用いて硬化した塗膜に1mm間隔で100個の基盤目ができるように切れ目を入れ、その上にセロハン粘着テープを十分圧着させた後、塗膜面と約30度に保って手前に一気に引き剥が

し、基盤目で囲まれた部分の状態を観察した。剥離しなかった基盤目の数を記録し、塗料の付着性の評価とした。

【0081】以下の参考例、実施例および比較例で使用した化合物に関する略号と、その内容を以下に示す。

【0082】《官能基含有ブロック共重合体》

TPS-1:ポリスチレンブロック-ポリイソブレンブロック-ポリスチレンブロックからなり、水酸基を末端に有するトリブロック共重合体の水素添加物[1分子当たりの平均水酸基数は0.7、スチレン含有量は30重量%、数平均分子量は50,000、ポリイソブレンブロックにおける水素添加率は90%、ポリイソブレンブロックにおける1,4-結合量は45モル%、1,2-結合および3,4-結合の合計量は55モル%、メルトフローレート(230℃、2.16kg荷重)は13g/10分]

TPS-2:ポリスチレンブロック-ポリイソブレンブロック-ポリスチレンブロックからなり、水酸基を末端に有するトリブロック共重合体の水素添加物[1分子当たりの平均水酸基数は0.8、スチレン含有量は25重量%、数平均分子量は80,000、ポリイソブレンブロックにおける水素添加率は85%、ポリイソブレンブロックにおける1,4-結合量は45モル%、1,2-結合および3,4-結合の合計量は55モル%、メルトフローレート(230℃、2.16kg荷重)は6g/10分]

TPS-3:ポリスチレンブロック-ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロック-ポリスチレンブロックからなり、水酸基を末端に有するトリブロック共重合体の水素添加物[1分子当たりの平均水酸基数は0.9、スチレン含有量は27重量%、数平均分子量60,000、ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロックにおける水素添加率は98%以上、ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロックにおける1,4-結合量は95モル%、1,2-結合および3,4-結合の合計量は5モル%、メルトフローレート(230℃、2.16kg荷重)は11g/分]

TPS-4:ポリスチレンブロック-ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロック-ポリスチレンブロックからなり、水酸基を末端に有するトリブロック共重合体の水素添加物[1分子当たりの平均水酸基数は0.8、スチレン含有量は65重量%、数平均分子量65,000、ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロックにおける水素添加率は98%以上、ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロックにおける1,4-結合量は95モル%、1,2-結合および3,4-結合の合計量は5モル%、メルトフローレート(230℃、2.16kg荷重)は0.4g/10分]

なお、TPS-1~TPS-4は、それぞれ、特開平7-118492号公報の参考例2に記載された方法に準

じ、スチレンおよびイソブレンあるいはイソブレンとブタジエンの混合物を、所望によりテトラメチルエチレンジアミンが存在するシクロヘキサン中でsec-ブチルリチウムを用いて重合し、エチレンオキサイドを添加することにより分子鎖の末端に水酸基を有する重合体を製造し、該重合体をチーグラ系触媒を用いて水素添加することによって製造した。

【0083】《高分子ポリオール》

POH-1: 3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸を反応させて製造した、1分子当たりの水酸基数が2.00で、数平均分子量が1,500であるポリエステルジオール

POH-2: 3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸を反応させて製造した、1分子当たりの水酸基数が2.00で、数平均分子量が3,500であるポリエステルジオール

POH-3: 1分子当たりの水酸基数が2.00で、数平均分子量が2,000であるポリテトラメチレングリコール

POH-4: 1分子当たりの水酸基数が2.00で、数平均分子量が650であるポリテトラメチレングリコール

《鎖伸長剤》

BD: 1, 4-ブタンジオール

《有機ジイソシアネート化合物》

MDI: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

【0084】《積層用樹脂》

PP: ポリアプロピレン〔株式会社グランドポリマー社製、「グランドポリプロF109BB」(商品名)〕

PE: ポリエチレン〔三井石油化学工業株式会社製、「ミラソン53」(商品名)〕

PS: ポリスチレン〔住友化学工業株式会社製、「スミプライトM192」(商品名)〕

PU: 熱可塑性ポリウレタン〔株式会社クラレ社製、「クラミロン8170」(商品名)〕

PC: ポリカーボネート〔三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製、「ユーピロンS-1000」(商品名)〕

NY: ナイロン6〔宇部興産株式会社製、「UBEナイロン1013B」(商品名)〕

【0085】実施例1

(1) (熱可塑性重合体組成物の製造)

高分子ポリオール(POH-1)、鎖伸長剤(BD)および有機ジイソシアネート化合物(MDI)を、POH-1:BD:MDIのモル比が1.0:2.6:3.6(窒素原子含有率は3.8重量%)で、かつこれらの合計供給量が100g/分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリー型押出機(30mmφ、L/D=36;加熱ゾーンは前部、中央部、後部の3つの帯域に分けた)の加熱ゾーンの前部に連続供給して、260℃

の連続溶融重合でポリウレタン形成反応を実施した。官能基含有ブロック共重合体(TPS-1)を100g/分となるようにして上記の二軸スクリー型押出機の加熱ゾーンの中央部に連続供給して、上記のポリウレタン形成反応が進行中の反応混合物と反応させた。さらに260℃の連続溶融重合でポリウレタン形成反応を行って、得られた熱可塑性重合体組成物の溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを80℃で4時間除湿乾燥することにより熱可塑性重合体組成物を得た。得られた熱可塑性重合体組成物の溶融粘度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(2) (積層構造体の製造)

上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物、並びに上記のPPおよびPUを用いて、上記した方法で押出成形を行って、押出成形性の評価を行うとともに、得られた積層構造体における層間の接着強度および耐熱性を上記した方法で測定または評価した。結果を表1に示す。

【0086】実施例2~4および比較例1~3

(1) (熱可塑性重合体組成物の製造)

表1に示す高分子ポリオール(「POH-1」~「POH-4」)、鎖伸長剤(BD)、有機ジイソシアネート化合物(MDI)および官能基含有ブロック共重合体(「TPS-1」~「TPS-4」)を、表1に示す割合で使用して実施例1と同様の方法により熱可塑性重合体組成物を製造した。ここで、比較例1は官能基含有ブロック共重合体の含有量が本発明の範囲外にある場合、比較例2および3は窒素原子含有量が本発明の範囲外にある場合である。得られた熱可塑性重合体組成物の溶融粘度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(2) (積層構造体の製造)

上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物と表1に示す非極性樹脂(PP、PS)および極性樹脂(PC、PU、NY)を使用して実施例1と同様の方法で押出成形を行って、押出成形性の評価を行うとともに、得られた積層構造体における層間の接着強度および耐熱性を上記した方法で測定または評価した。結果を表1に示す。

【0087】比較例4

(1) 高分子ポリオール(POH-2)、鎖伸長剤(BD)および有機ジイソシアネート化合物(MDI)を、POH-2:BD:MDIのモル比が1.0:6.0:7.0(窒素原子含有率は3.4重量%)で、かつこれらの合計供給量が200g/分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリー型押出機(30mmφ、L/D=36)に連続供給して、260℃の連続溶融重合でポリウレタン形成反応を行って、得られた熱可塑性ポリウレタンの溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得

た。得られたペレットを80℃で4時間除湿乾燥することにより熱可塑性ポリウレタンを得た。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性ポリウレタン100重量部に対して官能基含有ブロック共重合体(TPS-3)を100重量部の割合で予備混合し、同軸方向に回転する二軸スクルー型押出機(30mmφ、L/D=36)に連続的に供給して、220℃で連続熔融混練を行った。生成した熔融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを80℃で4時間除湿乾燥することにより熱可塑性重合体組成物を得た。得られた熱

可塑性重合体組成物の熔融粘度を上記した方法で測定したところ、表1に示すとおりであった。

(3) 上記(2)で得られた熱可塑性重合体組成物、並びに上記のPPおよびPUを用いて、上記した方法で押出成形を行って、押出成形性の評価を行うとともに、得られた積層構造体における層間の接着強度および耐熱性を上記した方法で測定または評価した。結果を表1に示す。

【0088】

【表1】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
〔構成成分〕								
・高分子ポリオール(b-1)								
種類	POH-1	POH-1	POH-2	POH-3	POH-1	POH-2	POH-4	POH-2
モル比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
・鎖伸長剤(BD)のモル比	2.6	3.1	6.4	3.6	2.8	2.2	8.4	6.0
・有機ジイソシアネート化合物(MDI)								
モル比	3.6	4.1	7.4	4.6	3.9	3.2	9.4	7.0
窒素原子含有量(重量%) ¹⁾	3.8	4.1	3.5	3.7	4.0	2.0	7.0	3.4
・官能基含有水添ブロック共重合体(a)								
種類	TPS-1	TPS-2	TPS-3	TPS-4	TPS-3	TPS-1	TPS-1	TPS-3
含有量(重量%)	50	45	50	50	20	50	50	50
〔製造方法〕	一段階	一段階	一段階	一段階	一段階	一段階	一段階	二段階
〔熱可塑性重合体組成物〕								
熔融粘度(ポイズ)	16,000	23,700	21,200	25,900	13,500	5,800	測定不能	6,300
〔積層構造体〕								
・最外層／中間層の種類	PP/PU	PP/PC	PP/NY	PS/PU	PP/PU	PP/PU	PP/PU	PP/PU
・押出成形性	○	○	○	○	△	○	×	△
・最外層との接着強度(kN/m)	剥離不能	剥離不能	1.5	剥離不能	剥離	剥離不能	剥離	剥離不能
・中間層との接着強度(kN/m)	1.3	1.2	0.9	1.4	1.2	1.1	剥離	0.8
・耐熱性	◎	◎	◎	◎	○	×	×	○

1) 高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(BD)および有機ジイソシアネート化合物(MDI)の合計重量に基いた、有機ジイソシアネート化合物(MDI)由来の窒素原子含有量

【0089】実施例5～7および比較例5

(1) (熱可塑性重合体組成物の製造)

高分子ポリオール(「POH-1」または「POH-2」)、鎖伸長剤(BD)、有機ジイソシアネート化合物(MDI)および官能基含有水添ブロック共重合体(「TPS-2」～「TPS-4」)を、下記の表2に示す割合で使用して実施例1と同様の方法により熱可塑性重合体組成物を製造した。ここで、比較例5は官能基含有ブロック共重合体の含有量が本発明の範囲外にある場合である。得られた熱可塑性重合体組成物の熔融粘度を上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(2) (積層構造体の製造)

上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物と非極性樹脂(PP、PE、PS)を使用して、上記した方法で射出成形を行って、射出成形性の評価を行うとともに、得られた積層構造体における層間の接着強度および塗料の付着性を上記した方法で測定または評価した。結果を表

2に示す。

【0090】比較例6

(1) 高分子ポリオール(POH-2)、鎖伸長剤(BD)、有機ジイソシアネート化合物(MDI)および官能基含有ブロック共重合体(TPS-2)を表2に示す割合で使用して比較例4と同様の方法により熱可塑性重合体組成物を製造した。得られた熱可塑性重合体組成物の熔融粘度を上記した方法により測定したところ、表2に示すとおりであった。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体組成物と非極性樹脂(PP)を使用して、上記した方法で射出成形を行って、射出成形性の評価を行うとともに、得られた積層構造体における層間の接着強度および塗料の付着性を上記した方法で測定または評価した。結果を表2に示す。

【0091】

【表2】

	実施例			比較例	
	5	6	7	5	6
〔構成成分〕					
・高分子ポリオール(b-1) 種類	POH-1	POH-1	POH-2	POH-1	POH-2
モル比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
・鎖伸長剤(BD)のモル比	2.2	3.5	7.2	2.7	8.0
・有機ジイソシアネート化合物(MDI) モル比	3.2	4.5	8.2	3.7	9.0
窒素原子含有量(重量%) ¹⁾	3.6	4.3	3.7	3.9	3.9
・官能基含有水添ブロック共重合体(a) 種類	TPS-2	TPS-3	TPS-4	TPS-2	TPS-2
含有量(重量%)	60	70	65	95	50
〔製造方法〕	一段階	一段階	一段階	一段階	二段階
〔熱可塑性重合体組成物〕 熔融粘度(ポイズ)	10,500	8,400	13,600	4,500	5,600
〔積層構造体〕					
・樹脂板(最外層)の種類	PP	PE	PS	PP	PP
・射出成形性	○	○	○	△	×
・樹脂板との接着強度(kN/m)	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	1.2
・塗料の付着性(/100個)	100	100	100	0	100

1) 高分子ポリオール(b-1)、鎖伸長剤(BD)および有機ジイソシアネート化合物(MDI)の合計重量
に基いた、有機ジイソシアネート化合物(MDI)由来の窒素原子含有量

【0092】上記の表1および表2の結果から、実施例1～7で得られた本発明の熱可塑性重合体組成物は、押出成形性および射出成形性に優れていることが分かる。また、押出成形や射出成形で得られた積層構造体は、非極性樹脂および極性樹脂との層間の接着強度が極めて高く、しかも、塗料の付着性にも優れており、かつ、耐熱性にも優れていることが分かる。

【0093】

【発明の効果】本発明により、非粘着性で、取り扱い性、熔融成形性および耐熱性に優れると共に、非粘着性であるにも拘わらず、他の材料との熔融接着性に優れ、特に極性の低い樹脂材料および極性の高い樹脂材料のいずれに対しても良好な熔融接着性を示す熱可塑性重合体組成物、それを用いた成形体、積層構造体並びに該熱可塑性重合体組成物よりなるホットメルト接着剤が提供される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA53 AF45 AF58 AH19 BA01
BB06 BC02
4J034 BA08 CA02 CA04 CA13 CA15
CB03 CB07 CB08 CC03 CC12
CC23 CC26 CC29 CC34 CC45
CC52 CC61 CC62 CC65 CE03
DA01 DB04 DB05 DB07 DF01
DF02 DF03 DF11 DF12 DF14
DG03 DG04 DG06 DP06 DP12
DP19 HA01 HA07 HB17 HC03
HC12 HC13 HC17 HC22 HC46
HC52 HC61 HC64 HC67 HC71
HC73 QA05 QA07 QB10 QC03
RA08
4J040 DM001 DM002 EF101 EF102
EF111 EF112 EF121 EF122
EF131 EF132 EF191 EF192
EF251 EF252 EF281 EF282
GA05 GA07 GA12 GA13 GA20
GA23 GA24 MA02 MA04 MA08
MA09 MA10 NA10